

## - タンタル薄膜コンデンサに関する研究

著者	佐藤 恵彦
号	750
発行年	1984
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11699">http://hdl.handle.net/10097/11699</a>

氏 名 佐 藤 恵 彦

授 与 学 位 工 学 博 士

学位授与年月日 昭和 59 年 12 月 12 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 5 条第 2 項

最 終 学 歴 昭和 44 年 3 月

東北大学工学部応用物理学学科卒業

学 位 論 文 題 目  $\beta$ -タンタル薄膜コンデンサに関する研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 池田 拓郎 東北大学教授 高橋 実

東北大学教授 柴田 幸男

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

タンタル薄膜コンデンサは、タンタル金属を薄膜状に基板の上に付着させ、その薄膜表面に陽極酸化膜を誘電体として生成させることによって作製することができる。タンタルは高融点金属であるために、タンタル薄膜の作製方法としては一般にスパッタリング法が用いられる。この薄膜中には、バルク状の金属がもつ体心立方格子の多結晶構造（以下に $\alpha$ -Taとよぶ）と、薄膜特有の構造である六方最密格子の多結晶構造（以下に $\beta$ -Taとよぶ）との 2 種類の構造が存在する。 $\beta$ -Ta は準安定な構造ではあるが、 $\alpha$ -Ta に較べて下地との密着がよく、特性的にも優れている。しかし $\beta$ -Ta の成因は明らかではなく、これまで $\beta$ -Ta を制御して生成させることはできていない。

本論文は、 $\beta$ -タンタルの基礎的特性を調べて $\beta$ -タンタル膜を安定に作製するための条件を確立し、それに基づいてタンタル薄膜コンデンサを作製するまでの、一貫した研究の経過と成果とを述べたものである。

### 第 2 章 タンタル薄膜の基礎的特性

この章においては、従来のスパッタリング法と、近年薄膜集積回路工業へ急速に応用が進められているマグネトロン・スパッタリング法とを薄膜の作製法として選び、 $\alpha$ -Ta と $\beta$ -Ta の生成条件について調べ、これらの薄膜の特性を先ず明らかにしている。

その結果によると、1)  $\beta$ -Ta は  $\alpha$ -Ta に較べて不純物に対する許容固溶量が少ない、2) 薄膜中の不純物量が多くなると  $\beta$ -Ta は 180 Å の結晶粒径から非晶質構造へと粒径が小さくなり、次に結晶粒径が 100 Å の  $\alpha$ -Ta へ構造が変化する、3) 直流二極スパッタリング膜は下地膜と相互拡散し、あるいは下地膜に潜り込んでいるために  $\beta$ -Ta の結晶粒径が小さくなっている。4) 下地との相互拡散によって薄膜中の不純物濃度が高くなると、 $\beta$ -Ta は生成されなくなる。5) マグネトロンスパッタリング膜は、200℃以下の低温付着という特徴のために薄膜中に1原子%以上のアルゴンを含むが、6) 生成中の薄膜表面をスパッタリングさせながら薄膜を作製すると薄膜中のアルゴン量が0.1原子%以下に少なくなり、 $\beta$ -Ta の結晶粒径が300 Å以上に大きくなる、等の事実が明確になった。

従って問題は、 $\beta$ -Ta 膜を再現性よく生成させるための諸条件を見出すことにある。

### 第3章 $\beta$ -タンタル膜の作製

$\beta$ -Ta の生成に関するこれまでの研究は、タンタル薄膜を直流二極スパッタリング法あるいは高周波スパッタリング法によって作製して行われている。これらの方法によって付着された薄膜は、一般に下地物質と相互拡散して薄膜中の不純物濃度が高くなっている。また、下地は一度は表面が大気に暴されており、作製されたタンタル薄膜は、下地表面に吸着した不純物ガスの影響を受けている。このためにこれまでに提案されている  $\beta$ -Ta の生成論に関する研究は不正確なものである。

そこで本章においては、 $\beta$ -Ta の成因について検討し、 $\beta$ -Ta 膜を安定に作成するための技術を確認している。そして、これまで  $\beta$ -Ta を生成させることができなかった金属や絶縁物等の下地上にも安定に  $\beta$ -Ta を生成させ、 $\beta$ -Ta の応用範囲を広げている。

$\beta$ -Ta は、下地上に付着したタンタル原子が僅かな表面移動をただで凍結されて下地面を様に蔽い、この単原子層が逐次堆積されるというプロセスを経て生成されるものと考えられる。これに対して  $\alpha$ -Ta は、下地表面に付着した原子が下地と熱交換を行いながらエネルギーを散逸して下地面を動き廻り、ある数量の原子が会合してエネルギーの最も低い安定な核を生成し、この核が成長して生成されるものと考えられる。従って  $\beta$ -Ta 生成の要点は、安定な構造である  $\alpha$ -Ta の生成をいかにして防ぐかという点にある。

本章における研究によると、 $\beta$ -Ta を生成させるための実際的要件は、1) 下地温度を 200℃以下に低くする、2) 下地の結晶粒径 200 Å 程度以下に小さくする、3) タンタル薄膜の堆積速度を 1000 Å/分以上に大きくする、ことである。薄膜作製法としてのマグネトロンスパッタリング法はこれらの条件を全て満たし、 $\beta$ -Ta を生成させるために適している。また、これまで  $\beta$ -Ta を生成させるために必要と考えられていた下地表面の酸化物は、高堆積速度のマグネトロンスパッタリング法の場合には必ずしも必要としない。

### 第4章 $\beta$ -タンタル膜の熱酸化現象

$\beta$ -Ta 膜は微粒子構造であるために“aging”によって次第に酸化が進み、 $\beta$ -Ta 膜から作製されるコンデンサは経時的に特性が変動する。そこで本章においては  $\beta$ -Ta の熱酸化現象について

研究し、1)  $\beta$ -Ta を大気中で熱酸化したときの  $\beta$ -Ta の格子膨張量は従来報告されている量の半分以下の3%である、2) タンタル微結晶の格子膨張量は結晶構造に依存しない、3) 緩やかに熱酸化されると格子膨張量は2%程度に小さくなる、4) 生成される微結晶酸化物は、超格子構造を有する立方晶系酸化物  $\text{TaO}_{0.72-1.05}$  である、という事実を明らかにした。このことにより、 $\beta$ -Ta の熱酸化物生成プロセスは従来提示されていた  $\text{TaO}_2$  によるものではなく、立方晶系酸化物を経るものであるという新しい提案を行った。

また、表面が急激に熱酸化された  $\beta$ -Ta 膜は、薄膜中に亀裂が入り不安定となるが、これは  $\beta$ -Ta 膜表面に陽極酸化膜を生成させ、次にこの薄膜を熱酸化するという手法を用いることによって避けることができるということを明らかにした。この手法は、次章においてコンデンサの耐熱性を改善させるために有効であることが示される。

## 第5章 耐熱性タンタル薄膜コンデンサ

従来は  $\beta$ -Ta を直接陽極酸化した誘電体コンデンサに応用していたが、このコンデンサは熱的に不安定であり、200℃以上の温度に加熱されると特性が劣化する。劣化の原因は、 $\beta$ -Ta 膜とその上に生成された陽極酸化膜との境界に急峻な酸素濃度勾配が存在するために、陽極酸化膜中の酸素が高温で容易に  $\beta$ -Ta 膜中へ熱拡散し、陽極酸化膜中には n 型半導体として機能する酸素欠乏層が生成されることにある。しかし、下層の  $\beta$ -Ta 膜に予め酸素が熱拡散している場合には、この酸素拡散は抑制される。

そこで本章においては、1) 表面を陽極酸化膜で被覆した  $\beta$ -Ta 膜を 500℃ の高温で熱処理し、2) 熱処理した陽極酸化膜を陽極酸化電圧よりも 5 V 高い電圧で再陽極酸化して修復し、3) 修復は slow process であるということを考慮して、再陽極酸化時間を 2 時間とする、という手法によって耐熱性と再現性に優れたコンデンサを作製した。コンデンサの安定性向上に寄与する  $\beta$ -Ta 膜中の酸素熱拡散層は、陽極酸化膜直下の約 50 Å の厚みであるということが明確になった。

図 1 に、従来のコンデンサと本章の研究によって作製されたコンデンサの高温度における経時的特性変化を示す。

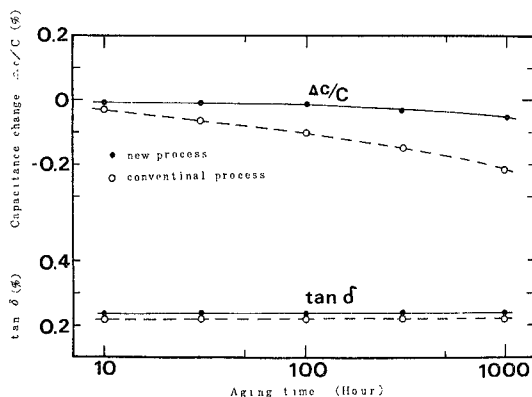


図1 タンタル薄膜コンデンサの経時的特性変化 (試験温度 85℃, 印加電圧 36 V)

## 第6章 $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 薄膜コンデンサ

タンタルの陽極酸化膜は比誘電率が 26 という高い値を示すので、この酸化膜を応用するコンデンサが実現できる最小容量値は、実用上 100 pF 程度以上になる。このためにコンデンサは、応用周波数が一般に 100 MHz 以下に限定される。そこで本章においては、更に高い周波数へも応用で

きる二層誘電体方式の $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜コンデンサを、小容量のコンデンサとして提案し、このコンデンサの電気的特性を明確にしている。図2にコンデンサの構造を示す。

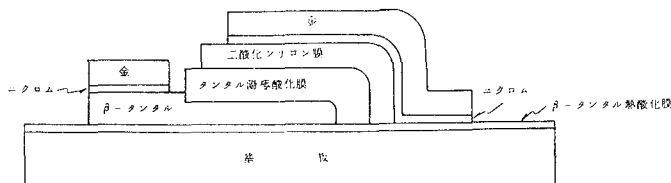


図2  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜コンデンサの構造模式図

$\text{SiO}_2$  膜を高いスパッタリング電圧あるいは高い下地加熱温度で陽極酸化膜上に付着させると、陽極酸化膜は特性が劣化する。また低いスパッタリング電圧あるいは低い下地温度の条件で $\text{SiO}_2$  膜を付着させると、 $\text{SiO}_2$  膜は素材のもつ優れた特性が損なわれる。 $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜コンデンサの初期的特性と経時的特性を考慮すると、 $\text{SiO}_2$  膜付着時の下地温度は $150^\circ\text{C}$ 程度とすることが必要である。このコンデンサは、電気的特性が $\text{SiO}_2$  膜の特性によって定まり、信頼度が欠陥の少ない $\beta\text{-Ta}$  陽極酸化膜の特性によって定まる。従って $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜コンデンサは、電気的特性のみならず信頼度の点でも優れた特性を有することが明らかになり、高信頼度を要する通信機器への受動素子として実用に供することができる。

## 第7章 結 論

このようにここで研究した $\beta\text{-Ta}$  薄膜コンデンサは薄膜集積回路工業の分野に占める位置が大きく、今後この分野の発展に寄与するものと考えられる。

## 審 査 結 果 の 要 旨

集積回路における小型大容量コンデンサの材料として、タンタル薄膜は重要な地位を占めている。スパッタリングによって生成された薄膜の表面酸化層が、誘電材料として高信頼性を得るには、薄膜の構造が $\beta$ -Taであることが要求される。本論文は、薄膜作製法を検討して $\beta$ -Ta膜の安定な製造条件を確立し、コンデンサとして開発するに到った研究の経緯と成果を述べたもので、全篇7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、直流二極スパッタリング法とマグネトロンスパッタリング法とを用いて作製したタンタル膜の構造と組織を調べ、良質のコンデンサを得るには、室温安定形の $\alpha$ -Taの成長を抑えて、準安定形の $\beta$ -Taを生成させる必要があることを述べている。

第3章では、 $\beta$ -Taの成因を考察し、膜の作製条件を検討している。 $\beta$ -Taのみを安定に再現性よく生成させるには、下地温度が低く、下地の結晶性がわるく、膜成長の堆積速度が大きいことが必要であり、それにはマグネトロンスパッタリング法が適していることを明らかにし、具体的な作製条件を確立している。

第4章では、 $\beta$ -Ta膜の熱酸化過程を調べ、表面酸化層が立方品の中間酸化物を経て非晶質五二酸化物に到るプロセスを見出し、また、高温で緩やかに熱酸化を行うことにより亀裂のない安定な酸化膜が得られることを明らかにしている。

第5章では、前章の結果を利用して開発した耐熱性コンデンサの特性について述べている。陽極酸化を施した $\beta$ -Ta膜には、酸化層の直下に酸素濃度の急な勾配があり、高温で酸化層が不安定となる。そこで、陽極酸化膜を500℃で一旦熱酸化させ、再び陽極酸化によって修復を行うことにより、優れた耐熱性を得たものである。

第6章では、 $\beta$ -Taの陽極酸化膜上に、スパッタリングによってシリカを積層した二層構造誘電体膜が、高周波用小容量コンデンサとして、タンタル或いはシリカの単層膜に比べ、優れた性能を有することを述べている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、マグネトロンスパッタリング法によって安定な $\beta$ -Ta薄膜を得るための作製条件を確立し、タンタル、及びシリカ／タンタル薄膜コンデンサを開発するまでの一連の研究についてまとめたもので、誘電体材料学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。